

GLASS COMPOSITION FOR GLAZE

Patent Number: JP11043351
Publication date: 1999-02-16
Inventor(s): HIKATA HAJIME
Applicant(s): NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11043351
Application Number: JP19970215794 19970724
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C8/00 ; C03C3/066 ; C03C3/089 ; C04B41/86 ; H01T13/38
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of being baked at relatively low temperatures, without environmental pollutions, having high insulation resistance and useful as a glazer of alumina by constituting to contain each of specific amounts of SiO₂, B₂O₃, ZnO, BaO, CaO, SrO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and F₂ and further an alkali metal oxide in a specific condition.

SOLUTION: This glass composition is brought to contain 30-70 mole % of SiO₂, 18-55 mole% of B₂O₃, 10-50 mole % of ZnO, 0-30 wt.% of BaO, 0-30 mole % of CaO, 0-30 wt.% of SrO, 0-30 wt.% of MgO, 11-50 mole % of ZnO+ BaO+CaO+SrO+MgO, 0-10 mole % of Al₂O₃, 0-10 mole % of TiO₂, 0-6 mole % of ZrO₂ and 0-15 mole % of F₂, and 1-10 mole %, preferably 2-8 mole % of two or more of Li₂O, Na₂O and K₂O are included in 1-3 molar ratio based on 1 unit content of the other one ingredient. Preferably, the glass transition temperature is brought to ≤550 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-43351

(43)公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 3 C 8/00
3/066
3/089C 0 3 C 8/00
3/066
3/089

C 0 4 B 41/86

C 0 4 B 41/86

A

H 0 1 T 13/38

H 0 1 T 13/38

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-215794

(22)出願日

平成9年(1997) 7月24日

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 日方 元

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 釉薬用ガラス組成物

(57)【要約】

【課題】 鉛成分を含有せず、1000℃以下で焼成でき、しかも高い絶縁抵抗を有する釉薬用ガラス組成物を提供する。

【解決手段】 モル%表示でSiO₂ 30~70%、B₂O₃ 18~55%、ZnO 10~50%、BaO 0~30%、CaO 0~30%、SrO 0~30%、MgO 0~30%、ZnO+BaO+CaO+SrO+MgO 1~50%、Li₂O+Na₂O+K₂O 1~10%、Al₂O₃ 0~10%、TiO₂ 0~10%、ZrO₂ 0~6%、F₂ 0~15%からなり、Li₂O、Na₂O及びK₂Oから選ばれる2種以上を含有し、そのうちの一成分の含有量を1としたときに他の各成分の含有量がモル比で1~3の範囲にあることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モル%表示で SiO_2 30~70%、 B_2O_3 18~55%、 ZnO 10~50%、 BaO 0~30%、 CaO 0~30%、 SrO 0~30%、 MgO 0~30%、 $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{MgO}$ 11~50%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 1~10%、 Al_2O_3 0~10%、 TiO_2 0~10%、 ZrO_2 0~6%、 F_2 0~15% からなり、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選ばれる 2 種以上を含有し、そのうちの一成分の含有量を 1 としたときに他の各成分の含有量がモル比で 1~3 の範囲にあることを特徴とする釉薬用ガラス組成物。

【請求項 2】 ガラス転移点が 550℃ 以下であることを特徴とする請求項 1 の釉薬用ガラス組成物。

【請求項 3】 アルミナの釉薬として用いられることを特徴とする請求項 1 又は 2 の釉薬用ガラス組成物。

【請求項 4】 点火プラグ用アルミナ罫子の釉薬として用いられることを特徴とする請求項 3 の釉薬用ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、釉薬用ガラス組成物に関し、より具体的には点火プラグ用アルミナ罫子に用いられる高絶縁性の釉薬用ガラス組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 罫子は、汚れによる絶縁抵抗性の劣化防止のために、表面に釉薬が施される。特に点火プラグ用罫子には、より高い絶縁性を有し、またプラグ構成材料の耐熱限界以下の温度（1000℃ 以下、好ましくは 900℃ 以下）で焼成できる釉薬が施される。従来、このような点火プラグ用罫子の釉薬には、高絶縁で低融点の $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス粉末が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、環境保護の観点から、鉛成分を含む材料を製造物中から削減することが要求されており、点火プラグ用罫子に用いられる釉薬にも非鉛化が求められている。そこでホウケイ酸ガラスやアルカリ土類ホウケイ酸ガラスで代替することが検討されたが、ホウケイ酸ガラスでは 1000℃ 以下の温度で焼成することが困難であり、またアルカリ土類ホウケイ酸ガラスでは 1000℃ 以下で焼成できるものの、絶縁抵抗が低いという問題がある。

【0004】 本発明の目的は、鉛成分を含有せず、1000℃ 以下で焼成でき、しかも高い絶縁抵抗を有する釉薬用ガラス組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は種々の検討を行った結果、アルカリ土類ホウケイ酸ガラスにおいて、

Li 、 Na 及び K から選ばれる 2 種以上のアルカリ成分を特定の割合で含有させることにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0006】 即ち、本発明の釉薬用ガラス組成物は、モル%表示で SiO_2 30~70%、 B_2O_3 18~55%、 ZnO 10~50%、 BaO 0~30%、 CaO 0~30%、 SrO 0~30%、 MgO 0~30%、 $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{MgO}$ 11~50%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 1~10%、 Al_2O_3 0~10%、 TiO_2 0~10%、 ZrO_2 0~6%、 F_2 0~15% からなり、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選ばれる 2 種以上を含有し、そのうちの一成分の含有量を 1 としたときに他の各成分の含有量がモル比で 1~3 の範囲にあることを特徴とする。

【0007】

【作用】 本発明の釉薬用ガラス組成物において、組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。

【0008】 SiO_2 は主たるガラス構成成分であり、その含有量は 30~70%、好ましくは 30~55% である。 SiO_2 が 30% より少なくなるとガラスが十分に流動する前に著しく結晶が析出して流動性が悪くなり、均質に施釉できなくなる。一方、55% より少なくなるとガラスの粘性が高くなり、ガラス転移点が上昇する傾向が現れ、70% より多くなるとガラス転移点が 550℃ より高くなり、1000℃ 以下の温度で焼成できなくなる。

【0009】 B_2O_3 はガラス構成成分であり、その含有量は 18~55%、好ましくは 18~40% である。 B_2O_3 が 18% より少なくなるとガラスの安定性が低下して微粉碎した後に結晶が析出し易くなり、所望の特性が得られなくなる。一方、40% を越えるとガラスの耐水性が低下し、微粉碎時に粉碎媒体である水に溶け出し易くなる傾向が現れ、55% を越えると水への溶け出しが極端に多くなり、所望の特性が得られなくなる。

【0010】 ZnO はガラスの粘性を上昇させずに安定化させる成分であり、その含有量は 10~50%、好ましくは 10~30% である。 ZnO が 10% より少なくなるとガラスを安定化させる効果が小さくなり、結晶が析出し易くなる。 ZnO が 30% より多くなるとガラスの安定性が低下して焼成時に結晶が析出する傾向が現れ、50% を越えると著しく結晶が析出して流動性が阻害される。

【0011】 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO もガラスの粘性を上昇させずに安定化させる成分であり、その含有量はそれぞれ 0~30%、好ましくはそれぞれ 0~25% である。これら各成分が 25% より多くなるとガラスの安定性が低下して焼成時に結晶が析出する傾向が現れ、30% を越えると著しく結晶が析出して流動性が阻

害される。

【0012】また ZnO 、 BaO 、 CaO 、 SrO 及び MgO は含量で 11~50%、好ましくは 11~35% である。これらの含量が 11% より少なくなるとガラスの粘性が高くなってガラス転移点が 550℃ より高くなる。一方、35% より多くなるとガラスの安定性が低下し、50% を越えるとガラスが十分に流動する前に結晶化して流動性が著しく悪くなる。

【0013】アルカリ金属酸化物はガラスを低融点化させる成分であり、その含有量は Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O を含量で 1~10%、好ましくは 2~8% である。これらアルカリ金属酸化物の含量が 2% より少なくなるとガラスが硬くなる傾向が現れ、1% より少なくなるとガラスの転移点が 550℃ より高くなる。一方、8% より多くなるとガラスの絶縁抵抗が低下する傾向が現れ、10% を越えると十分な絶縁抵抗が得られなくなる。なお各成分の好ましい範囲は、 Li_2O 0~6% (好ましくは 0~4%)、 Na_2O 0~6% (好ましくは 0~3.8%)、 K_2O 0~8% (好ましくは 0~4%) である。

【0014】また本発明においては、上記したアルカリ金属酸化物成分を 2 種以上含有し、しかもそのうちの 1 成分の含有量を 1 としたときに他の各成分の含有量がモル比で 1~3 (好ましくは 1.5、さらに好ましくは 1~1.2) の範囲にあることが重要である。この比が 1.2 より大きくなると絶縁抵抗が下がる傾向が現れ、1.5 を越えると十分な絶縁抵抗が得られなくなる。

【0015】 Al_2O_3 と TiO_2 はガラスの耐水性を改善してアルカリ溶出量を低下させることにより、絶縁特性を向上させる成分であり、その含有量は何れも 0~10%、好ましくは 0~6% である。各成分が 6% を越えるとガラスの粘性が高くなる傾向が現れ、10% を越えるとガラスの転移点が 550℃ より高くなる。

【0016】 ZrO_2 はガラスの耐水性や耐薬品性を改善してアルカリ溶出量を低下させることにより、絶縁特

性を向上させる成分であり、その含有量は 0~6%、好ましくは 0~5% である。 ZrO_2 が 5% を越えるとガラスの粘性が高くなる傾向が現れ、6% を越えるとガラスの転移点が 550℃ より高くなる。

【0017】 F_2 はガラスの粘性を下げるために添加する成分であり、その含有量は 0~15%、好ましくは 0~6% である。 F_2 が 6% より多くなるとガラスの安定性が低下し、15% を越えるとガラスが十分に流動する前に結晶化して流動性が著しく悪くなる。

【0018】次に本発明の釉薬用ガラス組成物を用いて施釉する方法を述べる。

【0019】まず、所望の組成を有するガラス粉末を含むスラリーを用意する。ガラス粉末は、平均粒径が 2~20 μm 程度になるように、ボールミルにて粗粉碎した後、水を加えて湿式粉碎することが望ましい。なお湿式粉碎する際に、ホウ酸、ホウ酸塩、シランカップリング剤、界面活性剤等を添加しておく、スラリーのゲル化を防止することができる。なおスラリーの粘性を変化させるために、有機バインダーを添加してもよい。

【0020】このようにして用意したスラリーを、例えばプラグ用アルミナ罫子等の被施釉物の表面に塗布する。塗布の方法には、ディッピング、刷毛塗り等種々の方法が採用できる。

【0021】続いてスラリーが塗布された被施釉物を乾燥させた後、1000℃ 以下の温度で焼成することにより、本発明の釉薬用ガラス組成物を被施釉物に施釉することができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の釉薬用ガラス組成物を説明する。

【0023】表 1 及び表 2 は、本発明の実施例 (試料 No. 1~8) 及び比較例 (試料 No. 9) である。また試料 No. 10 は従来例を示している。

【0024】

【表 1】

10

20

30

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO ₂	40.0	35.1	33.8	47.0	45.0
	B ₂ O ₃	20.0	38.2	27.2	25.0	25.0
	ZnO	20.0	12.1	28.3	15.0	15.0
	BaO	5.0	5.2	—	5.0	5.0
	CaO	—	—	1.7	—	—
	SrO	6.0	2.0	2.0	—	—
	MgO	—	—	—	—	—
	Li ₂ O	2.3	1.0	—	1.2	—
	Na ₂ O	2.7	—	2.1	1.4	3.0
	K ₂ O	2.5	1.2	1.9	—	3.0
	Al ₂ O ₃	1.0	5.2	—	1.1	1.0
	TiO ₂	0.5	—	—	—	—
	ZrO ₂	—	—	2.0	3.0	—
	F ₂	—	—	1.0	1.3	3.0
	PbO	—	—	—	—	—
ガラス転移点 (°C)		470	480	470	510	480
膜の外観		良	良	良	良	良
絶縁抵抗 logΩ		9.9	9.3	9.0	9.3	8.9
体積抵抗 logΩ						
250°C		11.4	12.0	11.9	11.8	11.3
350°C		9.0	9.9	10.0	9.5	9.6

【0025】

【表2】

試料No.		6	7	8	9	10
ガラス組成	SiO ₂	59.9	40.0	54.6	42.0	44.0
	B ₂ O ₃	19.2	25.0	18.5	19.0	14.2
	ZnO	11.3	13.0	10.3	1.0	1.8
	BaO	—	6.0	5.0	10.0	2.1
	CaO	—	—	5.6	10.0	0.4
	SrO	—	—	—	—	—
	MgO	—	2.0	—	3.0	—
	Li ₂ O	1.2	4.0	2.0	—	—
	Na ₂ O	1.2	—	2.0	6.0	0.5
	K ₂ O	1.2	4.0	2.0	1.0	1.0
	Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—
	TiO ₂	—	1.0	—	—	—
	ZrO ₂	—	5.0	—	5.0	—
	F ₂	6.0	—	—	3.0	—
	PbO	—	—	—	—	36.0
ガラス転移点 (°C)		500	460	500	530	480
膜の外観		良	良	良	良	良
絶縁抵抗 logΩ		9.0	8.9	8.9	7.8	8.8
体積抵抗 logΩ						
250°C		11.8	11.2	11.2	10.3	11.3
350°C		9.5	8.8	8.6	8.0	8.6

【0026】試料No. 1～9は次のようにして調製した。

【0027】まず表の組成となるように、純珪石、ホウ酸、酸化亜鉛、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化珪素を混合し、白金坩堝に入れて1350°Cで1時間溶融した。また試料No. 10は、純珪石、ホウ酸、酸化亜鉛、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、光鉛丹を混合し、白金坩堝に入れて1000°Cで1時間溶融した。

【0028】次いで溶融ガラスを成形し、ボールミルにて粉砕した後、ガラス3重量部に対して水1重量部を添加し、さらにアニオン系界面活性剤を加えて湿式粉砕し、平均粒径2μmのガラス粉末を含むスラリーを得た。続いてスラリー中に50×10×0.8mmの大きさのアルミナ板をディッピングして塗布し、120°Cで30分間乾燥させた後、900°Cで3分間焼成して、厚さ2mmのガラス膜を形成した。

【0029】得られた試料について、ガラス転移点、焼成後の膜の外観、絶縁抵抗及び体積抵抗を評価した。結果を各表に示す。

【0030】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～8の各試料は、510°C以下のガラス転移点を有し、膜の外観が良好であった。また絶縁抵抗が

8.9～9.9、体積抵抗が250°Cで11.2～12.0、350°Cで8.6～10.0であり、従来のガラスと同等以上の高い絶縁抵抗性を有していた。一方、比較例である試料No. 9は、絶縁抵抗が7.8、体積抵抗が250°Cで10.3、350°Cで8.0であり、絶縁抵抗性が劣っていた。

【0031】なおガラス転移点はディラトメーターによって測定した。膜の外観は、アルミナ板表面に釉薬が均一に施釉されているかどうかを目視で観察した。絶縁抵抗は、ガラス膜が形成されたアルミナ板の両端に5mm幅の電極を形成し、絶縁耐圧測定機にて測定した。体積抵抗は、ガラスをキャストリングして円盤状に加工した後、ガード付き電極を形成し、メガオームメーターにて250°C及び350°Cの雰囲気温度で測定した。値は対数表示である。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の釉薬用ガラス組成物は、鉛成分を含有しないため、環境を汚染することがない。しかも1000°C以下で焼成でき、しかも従来品と同等以上の高い絶縁抵抗を有するため、特に点火プラグ用アルミナ碑子の釉薬として好適である。

【0033】またプラグ用途以外にも、例えば高温釉薬の代替品として使用すれば、比較的低い温度で焼成できるために省エネルギー化することが可能である。